

TSUBAME 共同利用 平成28年度 学術利用 成果報告書

利用課題名 量子化学計算による酸化物担持金属クラスター系における触媒反応の検討  
 英文: Quantum chemistry calculation on catalytic reactions  
 by metal clusters supported on metal-oxides

利用課題責任者 石川 敦之  
 First name Surname Atsushi Ishikawa

所属 早稲田大学 理工学研究所  
 Affiliation Research Institute of Science and Engineering, Waseda University  
 URL <http://www.rise.sci.waseda.ac.jp/>

邦文抄録(300 字程度)

本研究は、低温・高 CO 圧での CO 酸化反応の理解を目的として、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に担持された金属クラスターによる CO 酸化反応の反応過程を理論計算により検討した。CO 脱離エネルギーや  $\text{O}_2$  吸着エネルギーの計算結果から、双方のバランスがとれている Ru 系が最も優れた CO 酸化特性を持つこと、また、担体の効果は CO 脱離過程では小さく  $\text{O}_2$  解離過程で大きいことが明らかとなった。

英文抄録(100 words 程度)

CO oxidation reaction was theoretically investigated from first principle density functional theory (DFT). Platinum group metals clusters supported by metal oxide was mainly investigated, and it was clarified that the balance between CO desorption energy and  $\text{O}_2$  adsorption energy is important for the reaction rate of the CO oxidation.

*Keywords:* 第一原理計算・白金族・担体効果

## 背景と目的

近年、自動車排ガス浄化触媒や家庭用燃料電池での選択的 CO 酸化(PROX)に用いられる触媒等において、低温での CO 酸化特性が重要視されつつある。CO 酸化の反応過程は、高温においては  $\text{O}_2$  解離が、低温では CO 脱離が律速と考えられている。これは、高温では CO 脱離が促進されるが低温では十分に起こらないためと考えられており、温度領域によって反応過程が大きく異なることを示唆している。しかし、実際の触媒に近いとされる酸化物に担持された金属クラスター系に対して、このような温度領域の違いに着目した理論的検討は殆ど見られない。

そこで、本研究では、主に低温・高 CO 被覆条件下での CO 酸化の全反応経路を対象として理論的な検討を行った。特に、(1) 金属種による違いはどの過程に見られるか、(2) 律速段階はどの反応過程か、(3) 担体の効果は反応経路のどの部分で重点的に作用するか、などを中心に検討した。

## 結果および考察

金属クラスター・ $\text{Al}_2\text{O}_3$  担体系の計算モデルを Figure 1 に示す。ここでは、担体効果を検討するため頂点部と境界部を区別して解析した。

計算は平面波基底に基づく projector-augmented wave (PAW)法を使用した。密度汎関数法(DFT)の交換・相関汎関数には RPBE 汎関数を使用し、逆格子空間の積分( $k$ 点)は  $1 \times 1 \times 1$  とした。全ての計算に Vienna

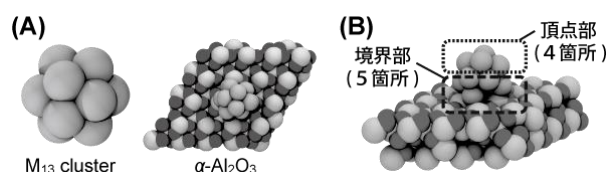


Figure 1 (A)  $M_{13}$  ( $M = \text{Pt, Ru, Pd, Ni, Rh, Au}$ ) クラスターの構造 (B) 頂点部・境界部の定義

*ab initio* simulation package (VASP)を使用した。

Pt, Ru, Pd, Ni, Rh および Au に対し、金属クラスター上の9サイトに対して高 CO 被覆状態からの CO 脱離エネルギー( $E_{\text{des}}(\text{CO})$ )を計算した(Table 1)。 $E_{\text{ads}}(\text{CO})$ は白金族については同程度の値をとり、また Au において最も低く、他の金属種と比べて低温で CO 脱離が起こることがわかる。また、 $\text{O}_2$  吸着エネルギー( $E_{\text{ads}}(\text{O}_2)$ )の結果を見ると、Ru において  $\text{O}_2$  の吸着が促進されていることがわかる。ここから、「CO 被覆 → CO 脱離 →  $\text{O}_2$  吸着」のエネルギー変化(Table 1,  $E_1 + E_2$ )を考えると、 $\text{O}_2$  吸着までの過程が発熱的となるのは Ru だけであることがわかる。

次に、 $\text{O}_2$  解離過程を検討するため、Ru において

$\text{O}_2$  解離の活性化障壁を頂点部と境界部においてそれぞれ算出した。構造及びエネルギーを Figure 2 に示す。境界部の反応エネルギー、活性化障壁が頂点部のものに比較してともに低いことがわかる。解離後の構造を検討した結果、境界部での反応生成物において O 原子が Ru と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の境界面に移動していることがわかる。ここから、O 原子同士の距離が拡大し、負電荷による Coulomb 反発が減少するため反応エネルギーが大きくなるものと予測できる。

このように、金属クラスターの頂点部と境界部との差は  $\text{O}_2$  解離過程で特に大きく、したがって  $\text{Al}_2\text{O}_3$  担体の効果は CO 脱離過程ではなく  $\text{O}_2$  が関与する過程において特に顕著になるものと結論できる

まとめ、今後の課題

本研究では、ごく微小なサイズの金属クラスターを取り扱ったが、現実の触媒反応と比較・検討する上ではさらに大きなサイズのクラスターの検討が欠かせない。また、これらのエネルギー論に基づいた反応速度論の解析や、化学工学分野の技法と合わせたシミュレーションをとり行うことが必須と考えられる。これらは今後の検討課題である。

Table 1. 高 CO 被覆状態からの CO 脱離エネルギー( $E_{\text{des}}(\text{CO})$  in eV)および空きサイトへの  $\text{O}_2$  吸着エネルギー( $E_{\text{ads}}(\text{O}_2)$  in eV) <sup>a)</sup>

	Pt	Ru	Pd	Ni	Rh	Au
$E_{\text{des}}(\text{CO})$ ( $E_1$ )	1.82	1.91	1.59	1.67	1.95	0.96
$E_{\text{ads}}(\text{O}_2)$ ( $E_2$ )	-0.68	-2.26	-0.78	-1.13	-1.12	-0.29
$E_1 + E_2$	1.14	-0.35	0.81	0.54	0.83	0.67

a) 金属クラスター上の9サイトに対する平均値

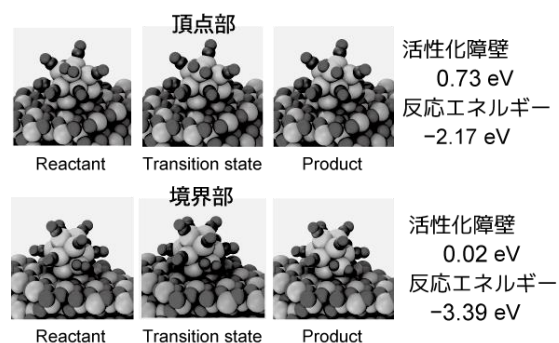


Figure 2. 頂点部と境界部における  $\text{O}_2$  解離の反応経路と活性化障壁・反応エネルギー